

ICP-AES 法测定蒙古扁桃药材中微量元素

石松利*, 钮树芳, 王登奎, 程向晖, 白迎春
(内蒙古科技大学包头医学院药学院, 内蒙古 包头 014040)

[摘要] 目的:测定蒙古扁桃种仁中 Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Sr, Sn 等 9 种微量元素含量。方法:用湿法消解样品,同时做空白溶液,采用电感耦合等离子发射光谱(ICP-AES)法同时测定 9 种元素含量。结果:9 种元素线性关系良好,相关系数均 >0.999,方法检出限为 0.000 7~0.089 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,RSD 0.30%~1.69%,加标回收率为 93%~110%。结论:该方法快速、简便、数据准确可靠,为蒙古扁桃的综合开发利用提供科学依据。

[关键词] 电感耦合等离子发射光谱法; 蒙古扁桃; 元素测定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)01-0074-04

Determination of Trace Elements in Medicinal Materials of *Prunus mongolica* by ICP-AES

SHI Song-li*, NIU Shu-fang, WANG Deng-kui, CHENG Xiang-hui, BAI Ying-chun
(School of Pharmacology, Baotou Medical College, Inner Mongolia University
of Science & Technology, Baotou 014040, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for determination of nine elements of Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Sr, Sn and Pb in the kernels of *Prunus mongolica*. **Method:** The samples were digested by nitric acid and perchloric acid. The content of nine elements in the kernels of *P. mongolica* was determined by ICP-AES, a blank experiment was made at the same time. **Result:** The results showed that the linear relationship was good and the correlation coefficients were all greater than 0.999, and the detection limits was between 0.000 7-0.089 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The recovery rate of ten elements was between 93% and 110%, and the relative standard deviation was between 0.30% and 1.69%. **Conclusion:** This method is fast, simple and accurate. It can provide a scientific basis for the comprehensive utilization of resources.

[Key words] ICP-AES; *Prunus mongolica*; determination of elements

蒙古扁桃蒙名乌兰-布衣勒斯,属蔷薇科李属旱生落叶灌木,为蒙古高原特有的阿拉善荒漠种^[1-2],是集食用、药用、饲用、工业用、生态、经济、社会效益为一体的优良的木本油料树种。种仁入药,性苦,味平,主治咽喉干燥、干咳及支气管炎、阴虚便秘,可制成镇静剂和止痛剂,对高血压、神经衰弱、肺炎、糖尿病等有一定疗效^[3-4]。蒙古扁桃是荒漠区重要牧

草,其叶、嫩枝、花及果实均为家畜喜食,在干旱少雨植被稀疏荒漠区草原牧民称之为“救命草”^[5],具有广阔的开发利用价值和经济效益。

微量元素作为生物体内的主要载体,参与了生物体内酶、维生素、激素、核酸等的代谢合成,在维持机体正常的能量转换和新陈代谢等方面发挥着极其重要的作用^[6-7]。研究提示中药的药理活性表现为多种组分的协同效应,不仅与所含的有机成分有关,还与微量元素的含量密切相关^[8-10]。因此对中药材中的微量元素进行研究对揭示中药的功效、药理活性及治病机理具有重要的意义^[11-12]。电感耦合等离子原子发射光谱法(ICP-AES)具有良好的灵敏度和分辨率,而且背景干扰少,可进行多种元素同时检

[收稿日期] 20120806(015)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81102760);内蒙古自治区高等科学技术研究项目(NJ10185)

[通讯作者] *石松利,副教授,博士,从事中蒙药成分及资源开发利用研究, Tel: 0472-7167855, E-mail: shisongli122@126.com

测的优点,已被广泛应用于中草药以及各类药品和生物样品中微量元素的分析^[13-16]。有关蒙古扁桃种仁微量元素的分析测定未见文献报道。本文采用电感耦合等离子体发射光谱法对蒙古扁桃种仁微量元素进行测定,为蒙古扁桃资源综合利用提供一定的科学依据。

1 材料

iCAP6000 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司),FA1004-型电子分析天平(上海恒华科技仪器有限公司)。所有玻璃仪器均用 20% 硝酸浸泡 24 h,用去离子水洗净、晾干备用。

待测元素标准储备液(100 mg·L⁻¹,中国计量研究院),浓硝酸和高氯酸(GR,天津市耀华化学试剂有限责任公司),水为去离子水。

蒙古扁桃种子,于 2011 年 8 月采自九峰山,经内蒙古大学生命科学学院王迎春教授鉴定为 *Prunus mongolica*。

2 方法

2.1 仪器工作条件 RF 功率 1 150 W,泵速 50 mL·min⁻¹,辅气流量 0.6 L·min⁻¹,雾化气压力 28 psi,观测高度 15mm,采用蠕动泵进样,3 次读数,样品冲洗时间 30 s,仪器稳定延时 5 s。

2.2 样品处理 将蒙古扁桃种子去壳,种仁置 105 ℃ 的烘箱中烘 4 h,取出冷却、研成细粉,放干燥器中备用。准确称取样品粉末 0.3 g 3 份于 50 mL 锥形瓶中,分别加入 8 mL 混合酸(硝酸-高氯酸体积比为 4:1),于 120 ℃ 电热板上消化,保持微沸状态至棕色烟雾消失、溶液清亮,继续加热至近干,冷却,用 2% 的硝酸定容至 20.00 mL,待测。同法制备样品空白溶液。

2.3 混合标准溶液及标准曲线制备 取 100 mg·L⁻¹ 的标准储备液分别用 2% HNO₃ 稀释并配制成相应浓度的标准系列,各元素浓度见表 1。以 2% 的硝酸溶液为标准空白溶液,在仪器工作条件下,依次测定标准空白溶液和各标准溶液中各元素在相应谱线处的发射强度,以发射强度为纵坐标,浓度为横坐标,由软件 iTAVA 绘制出标准曲线并得相关系数,各元素相关系数见表 2。

3 结果

3.1 分析谱线的选择 ICP-AES 法测定元素时,分析谱线至关重要。含量相对较低的元素,分析时选择较为灵敏的分析线;含量相对较高的元素,则分析时选择次灵敏线。利用软件 iTAVA,在谱库中选择

表 1 混合标准系列溶液

元素	标准溶液 1J	标准溶液 2J	标准溶液 3J	标准溶液 4J
Ca	0.100 0	1.00 0	10.00	100.0
Mg	0.100 0	0.800 0	4.000	40.00
Fe	0.100 0	0.400 0	2.000	10.00
Zn	0.100 0	0.200 0	1.000	5.000
Cu	0.100 0	0.400 0	1.000	4.000
Mn	0.100 0	0.400 0	2.000	10.00
Al	0.100 0	0.400 0	2.000	10.00
Sn	0.040 0	0.100 0	0.400 0	1.000
Sr	0.040 0	0.100 0	0.400 0	1.000

表 2 各元素的分析谱线、线性范围相关系数和精密度

元素	波长/nm	线性范围/mg·L ⁻¹	r	RSD/%
Ca	422.6	0~100	0.999 4	0.79
Mg	285.2	0~40	0.999 8	0.40
Fe	259.9	0~10	0.999 6	0.51
Zn	213.8	0~5	0.999 7	0.72
Cu	324.7	0~4	0.999 3	0.56
Mn	294.9	0~10	0.999 9	1.02
Al	396.1	0~10	1	0.87
Sn	235.4	0~1	1	1.69
Sr	215.2	0~1	0.999 9	0.30

谱线,参照在该谱线下其他元素的谱线干扰,在测定时同时选取 3 条谱线,综合分析强度、干扰情况及稳定性,选择谱线干扰少、精密度好的分析线作为最佳分析谱线,各元素的最佳分析谱线见表 2。

3.2 精密度试验 对混合标准溶液 3J 测定 6 次,计算各元素 RSD 0.30%~1.69%,结果见表 2。结果表明测定方法精密度良好。

3.3 加样回收试验 称取样品粉末 9 份,每份约 0.2 g,精密称定,每 3 份为 1 组,每组分别按照样品含量的 80%~120% 加入微量元素的标准品,按 2.2 项下方法消解制备加标回收溶液,在仪器工作条件下测定,计算各元素回收率,结果见表 3 所示。结果表明,各元素的回收率均在 93%~110%,说明该法准确度高。

3.4 检出限及定量限 在仪器工作条件下,连续测定 13 份样品空白溶液,每份测定 3 次,求 3 次测定值的平均值,以 13 份样品空白溶液平均值的标准偏差的 3 倍作为各元素的检出限,以 13 份样品空白溶液平均值的标准偏差的 10 倍作为各元素的定量限,结果见表 4。

表 3 蒙古扁桃中各微量元素加样回收试验

元素	样品中含量/ μg	加入量/ μg	测得量/ μg	回收率/%
Ca	600.6	480	1 117.2	107.62
		600	1 184.9	97.38
		720	1 353.1	104.52
Mg	339.6	250	581.2	96.63
		300	635.0	98.48
		400	760.6	105.24
Fe	50.84	40	89.87	97.58
		50	97.71	93.74
		60	112.3	102.41
Zn	9.035	7	16.530	107.07
		9	19.021	110.96
		11	19.272	93.06
Cu	1.019	1.5	2.564	102.99
		2	3.030	100.54
		2.5	3.685	106.65
Mn	1.805	1.5	3.252	96.45
		2	3.726	96.06
		2.5	4.348	101.71
Al	8.375	7	15.274	98.55
		9	17.328	99.48
		11	19.951	105.24
Sn	11.707	10	22.339	106.32
		12	24.218	104.26
		14	25.679	99.8
Sr	1.616	1.5	3.122	100.43
		2	3.618	100.08
		2.5	4.193	103.06

表 4 各元素的检出限及定量限 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

元素	检出限	定量限
Ca	0.084	0.28
Mg	0.0695	0.217
Fe	0.089	0.297
Zn	0.004 3	0.014
Cu	0.000 9	0.003
Mn	0.003 5	0.012
Al	0.068	0.227
Sn	0.059	0.197
Sr	0.000 7	0.002 3

2.8 试样测定 在仪器工作条件下,用 ICP-AES 仪测定样品溶液,每份溶液重复测定 3 次,取平均

值,各元素含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 分别为 Ca 3002.8, Mg 698.1, Fe 254.2, Zn 45.18, Cu 5.09, Mn 9.02, Al 41.87, Sn 58.54, Sr 8.08 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

4 讨论

采用 ICP-AES 法化学干扰很少,物理干扰主要来自试剂的干扰^[17]。我们采用基体匹配法配制空白和标准溶液。在分析过程中依次对空白、标准溶液、样品进行测定,仪器软件自动扣除试剂空白值,可消除试剂对测定元素的影响。蒙古扁桃种仁中 Ca, Mg, Fe, Zn, Al, Sn 等元素的含量较高,本文实验了 9 个元素的光谱干扰情况,结果显示 Fe 对 Mg 和 Mn 有干扰,本实验选用干扰系数法修正光谱干扰,干扰系数由 $K_i = Q/Q'$ 求得(式中: K_i 为干扰系数, Q' 为干扰元素加分析元素值, Q 为分析元素含量的真实含量)。在实际测试工作中,通过对标准溶液的测定来求算干扰系数值,以相应的单元素标准溶液做为质量控制标准。

测定结果表明,蒙古扁桃种仁中含有丰富的人体必需微量元素,其中 Ca, Mg 含量最丰富,其次为 Fe, Sn, Zn 和 Al, Mn, Sr 和 Cu 含量较低。

[参考文献]

- [1] 赵一之. 蒙古扁桃的植物区系地理分布研究[J]. 内蒙古大学学报:自然科学版, 1995, 26(6): 713.
- [2] 马毓泉. 内蒙古植物志. 第 3 卷[M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1989, 4(2): 519.
- [3] 郭春会, 罗梦, 马玉华, 等. 沙地濒危植物长柄扁桃特性研究进展[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2005, 13(12): 125.
- [4] 斯琴巴特尔. 蒙古扁桃[J]. 生物学通报, 2003, 38(8): 23.
- [5] 李爱平, 王晓江, 张纪钢, 等. 优良生态灌木蒙古扁桃生物学特性与生态经济价值研究[J]. 内蒙古林业科技, 2004, (1): 10.
- [6] 钟秀倩, 钟俊辉. 微量元素与人体健康[J]. 现代预防医学, 2007, 34(1): 61.
- [7] 许景秀, 刘江琴. 中药番红花中 8 种金属元素含量的分析测定[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(2): 286.
- [8] 王懿萍, 张小荣, 杨巧艳. 中药微量元素与药效的关系[J]. 陕西中医, 2006, 27(12): 1573.
- [9] 张明昶, 麻秀萍, 徐文芬. 微量元素与六味地黄丸组方关系研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 16(8): 100.
- [10] 陈磊, 刘怡. FAAS 法测定不同产地栀子中微量元素的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(3): 90.

干姜经不同炮制法对 6-姜酚含量的影响

王航宇^{1,2}, 李国玉^{1,2}, 张珂¹, 赵文彬^{1,2*}, 王金辉^{1,3}

(1. 石河子大学药学院, 石河子 832002; 2. 教育部新疆特种植物药资源重点实验室, 石河子 832002;
3. 沈阳药科大学中药学院, 沈阳 110016)

[摘要] 目的: 研究干姜经不同的炮制方法对其主要化学成分 6-姜酚含量的影响。方法: 采用 HPLC 测定炒黄、炒炭(清炒、闷煨)、麸炒、砂炒等不同炮制工艺后干姜中 6-姜酚含量的变化。结果: 传统炮制中 6-姜酚的含量从大到小依次为: 炒黄 > 麸炒 > 干姜 > 砂炒 > 炒炭 > 闷煨。结论: 炮制火候和条件是影响干姜中 6-姜酚含量的主要因素, 炒黄的温度条件相对最低, 其 6-姜酚含量最高为 $8.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 麸炒温度条件比炒黄稍高一些, 其 6-姜酚含量为 $8.14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明一定受热程度有利于提高干姜中 6-姜酚含量。

[关键词] 干姜; 传统炮制; 6-姜酚; 高效液相色谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)01-0077-04

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20121029.1622.003.html>

[网络出版时间] 2012-10-29 16:22

The Preliminary Study of Different Processing Methods on Ginger

WANG Hang-yu^{1,2}, LI Guo-yu^{1,2}, ZHANG Ke¹, ZHAO Wen-bin^{1,2*}, WANG Jin-hui^{1,3}

(1. School of Pharmacy, Shihezi University, Shihezi 832002, China;

2. Key Laboratory of Phytomedicine Resources & Modernization of Traditional Chinese Medicine, Shihezi 832002, China; 3. College of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

[Abstract] **Objective:** To study the influence of different processed methods on the content of 6-gingerol in ginger. **Method:** HPLC was used to determine 6-gingerol in ginger processed by fried yellow, fried carbon

[收稿日期] 20120407(009)

[基金项目] 国家科技支撑计划 2012(BA13B002); 石河子大学科学技术研究发展计划(ZRXX2009ZD05)

[第一作者] 王航宇, 在读硕士, 副教授, 从事天然产物化学研究, Tel: 18909932852, E-mail: 18909932852@189.cn

[通讯作者] * 赵文彬, 高级实验师, 硕士研究生同等学力, 从事天然产物化学的研究, E-mail: zhaowenbin926@sina.com

[11] 徐皓, 咎丽霞, 赵桦. 微量元素对延胡索有效成分含量的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(5):90.
[12] 佟苗苗, 翟延君, 王添敏, 等. 不同产地急性子中人体必需微量元素含量测定与分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(14):95.
[13] 何晋浙, 赵培成, 张安强, 等. 灵芝及其类似品中的 20 种微量元素的分析研究[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(5):847.
[14] 张廷红, 周智勇. ICP-AES 法测定胰酶中重金属元素[J]. 药物分析杂志, 2007, 27(10):1607.

[15] 黄勇, 郭东锋, 骆翔, 等. 寄生植物肉苁蓉及寄主微量元素的含量研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(4):1030.
[16] 苏琨, 马强, 盛振华, 等. ICP-AES 法测定蒙药蓝盆花中的微量元素[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(8):96.
[17] Charles B Boss, Kenneth J Fredeen. Concepts instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry[M]. Norwalk: The Perkin-Elmer Corporation, 1999:36.

[责任编辑 顾雪竹]